

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-110207

(P2002-110207A)

(43) 公開日 平成14年4月12日 (2002. 4. 12)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 8/04

識別記号

F I

H 0 1 M 8/04

テ-マコ-ト* (参考)

J 5 H 0 2 6

X 5 H 0 2 7

Y

K

8/06

8/06

8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2000-303741 (P2000-303741)

(22) 出願日

平成12年10月3日 (2000. 10. 3)

(71) 出願人 000004444

日石三菱株式会社

東京都港区西新橋1丁目3番12号

(72) 発明者 清家 匡

神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日石三菱株式会社中央技術研究所内

(72) 発明者 松岡 茂樹

東京都港区西新橋一丁目3番12号 日石三菱株式会社技術開発部内

(74) 代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

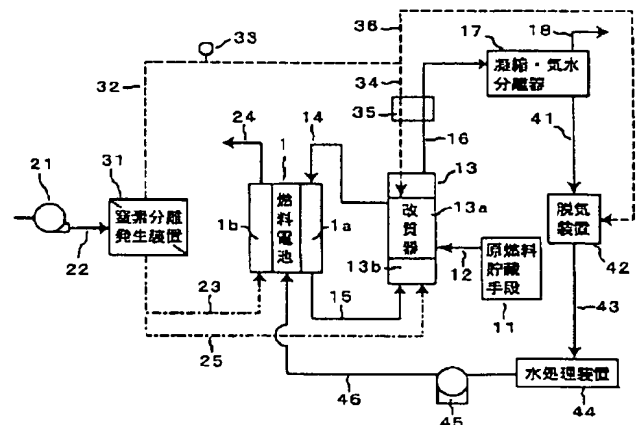
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池システムおよびその運転方法

(57) 【要約】

【課題】 ポンペ等の不活性ガス貯蔵手段を設置するためのスペースを削減することにより、燃料電池システムの小型化に際する自由度を大きくし、かつ、ポンベ交換等のための作業やコストを削減する。

【解決手段】 燃料電池システムにおいて窒素分離発生装置を備える。燃料電池システムを起動・停止する際に、窒素分離発生装置により空気から分離された発生窒素を用いて燃料電池システム内をバージする。起動時に、バージに続いて、窒素分離発生装置によって窒素が分離されて酸素濃度が高められた酸素富化空気を用いて燃料を燃焼させ、その燃焼熱によって燃料電池システムの所望の部分を加熱する。該燃焼熱によって燃料電池システムの所望の部分を加熱する際に、酸素富化空気を用いて燃料を燃焼させた燃焼ガスと発生窒素との間で熱交換を行うことにより該発生窒素を加熱し、該加熱された発生窒素を燃料電池システム内の所望の部分に流す。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 燃料電池、燃料電池に燃料を供給する燃料供給手段、燃料電池に酸化剤を供給する酸化剤供給手段および不活性ガス供給手段を有する燃料電池システムにおいて、該不活性ガス供給手段が窒素分離発生装置であることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 2】 空気から窒素を分離する窒素分離発生装置を備える燃料電池システムの運転方法であって、該システムを起動する際に、窒素分離発生装置により空気から分離された発生窒素を用いて燃料電池システム内をパージすることを特徴とする燃料電池システムの運転方法。

【請求項 3】 該パージに続いて、窒素分離発生装置によって窒素が分離されて酸素濃度が高められた酸素富化空気を用いて燃料を燃焼させ、その燃焼熱によって燃料電池システムの所望の部分を加熱する請求項 2 に記載の燃料電池システムの運転方法。

【請求項 4】 該燃焼熱によって燃料電池システムの所望の部分を加熱する際に、酸素富化空気を用いて燃料を燃焼させた燃焼ガスと発生窒素との間で熱交換を行うことにより該発生窒素を加熱し、該加熱された発生窒素を燃料電池システム内の所望の部分に流す請求項 3 に記載の燃料電池システムの運転方法。

【請求項 5】 空気から窒素を分離する窒素分離発生装置を備える燃料電池システムの運転方法であって、該システムを停止する際に、窒素分離発生装置により空気から分離された発生窒素を用いて燃料電池システム内をパージすることを特徴とする燃料電池システムの運転方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料と酸化剤を電気化学的に反応させて発電あるいはコージェネレーションを行う燃料電池システムに係わり、またその運転方法に係わる。

【0002】

【従来の技術】 現在実用化が進められている燃料電池には使用する電解質によって様々なタイプがあるが、その基本原理は、水素や炭化水素などの燃料と、空気などの酸化剤を電気化学的に反応させて電気エネルギーを得るというものである。したがって燃料電池システムは、燃料供給手段、酸化剤供給手段および燃料電池を基本的な構成要素として有する。

【0003】 燃料電池システムの起動・停止に際しては、暖機や可燃性ガス等のパージのために窒素ガスに代表される不活性ガスをシステム内に導入し、場合によっては循環させることが広く行われている。この場合の燃料電池システムは、不活性ガス供給手段を有するが、従来、一般的にこの不活性ガス供給手段にはポンベやタンク等の貯蔵装置が用いられていた。

【0004】 一方、近年燃料電池システムの小型化が進められており、今後益々そのニーズが強まっていくと考えられる。燃料電池システムにおいて、不活性ガスをポンベ等の貯蔵手段で備える場合、そのための設置スペースが必要であり、小型化を進めるにあたっての障害となるという問題がある。また、ポンベ交換やタンクへの補給といった手間がかかり、そのためのランニングコストもかかるという問題もあった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、ポンベ等の不活性ガス貯蔵手段を設置するためのスペースを削減し、燃料電池システムの小型化に際する自由度を大きくし、かつ、ポンベ交換等のための作業やコストを削減することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、燃料電池、燃料電池に燃料を供給する燃料供給手段、燃料電池に酸化剤を供給する酸化剤供給手段および不活性ガス供給手段を有する燃料電池システムにおいて、該不活性ガス供給手段が窒素分離発生装置であることを特徴とする燃料電池システムである。

【0007】 本発明はまた、空気から窒素を分離する窒素分離発生装置を備える燃料電池システムの運転方法であって、該システムを起動する際に、窒素分離発生装置により空気から分離された発生窒素を用いて燃料電池システム内をパージすることを特徴とする燃料電池システムの運転方法である。

【0008】 該パージに続いて、窒素分離発生装置によって窒素が分離されて酸素濃度が高められた酸素富化空気を用いて燃料を燃焼させ、その燃焼熱によって燃料電池システムの所望の部分を加熱することが好ましい。

【0009】 さらに、該燃焼熱によって燃料電池システムの所望の部分を加熱する際に、酸素富化空気を用いて燃料を燃焼させた燃焼ガスと発生窒素との間で熱交換を行うことにより該発生窒素を加熱し、該加熱された発生窒素を燃料電池システム内の所望の部分に流すことが好ましい。

【0010】 本発明はまた、空気から窒素を分離する窒素分離発生装置を備える燃料電池システムの運転方法であって、該システムを停止する際に、窒素分離発生装置により空気から分離された発生窒素を用いて燃料電池システム内をパージすることを特徴とする燃料電池システムの運転方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】 図 1 は、燃料として炭化水素を用いた高分子固体電解質型燃料電池システムの概略構成例を示すブロック図である。以下、図 1 を用いて本発明を説明するが、本発明は図 1 に示す形態に限定されるものではない。燃料電池のタイプや使用する燃料などによ

て燃料電池システムは様々な形態をとり得る。

【0012】本発明の燃料電池システムは、燃料電池1を有する。燃料電池としては、本発明による特段の制限は無く、高分子固体電解質型その他、燐酸型、熔融炭酸塩型、高温固体電解質型等いかなるタイプの燃料電池であってもよい。また燃料電池は単電池であることも可能だが、実用的には単電池が積層あるいは集合されたセルスタックあるいはモジュールであることが高電圧化、高出力化のために好ましい。

【0013】燃料供給手段は、燃料電池内で電気化学反応する水素などの燃料を供給するためのものであり、本発明による特段の制限は無く、燃料電池システムに適用できるものであれば本発明に用いることができる。使用する燃料についても特に制限は無く、水素、メタノール等のアルコール、天然ガス、LPガス、ガソリン、ナフサあるいは灯油等の炭化水素を使用することができる。

【0014】図1においては、燃料供給手段は、原燃料貯蔵手段11、配管12、改質器13、配管14で構成される。ここではナフサ、灯油などの炭化水素を原燃料として用いており、その貯蔵手段11を備えるが、原燃料がシステム外からラインを通じて供給される場合、貯蔵手段は無くても良い。原燃料は貯蔵手段から配管12を経て改質器13の改質反応室13aに供給される。

【0015】配管12には必要に応じてポンプや圧縮機、ブロウなどの昇圧手段を設けることができる。

【0016】改質器13は、水蒸気改質反応や部分酸化反応等の改質反応により原燃料から水素を得るためのものである。これは原燃料を燃料電池に直接供給しても電気化学反応が十分進行しない場合に、好ましく用いられる。例えば原燃料が水素である場合、通例改質器は不要である。図示していないが、改質に必要な水蒸気や酸素(空気等)は適宜改質反応室に供給される。

【0017】改質方法としては特に限定されないが、ナフサや灯油を原燃料とする燃料電池システムに好適な改質としては、例えば特開平4-265156、特開平4-281845に記載がある。これらの技術においては、改質触媒として、アルカリ金属およびアルカリ土類金属から選ばれた1種あるいは2種以上の金属を金属酸化物として0.2~20wt%含有するセリアあるいはセリアを主成分とする希土類元素酸化物に白金族金属を担持させた触媒が用いられ、あるいは、セリアあるいはセリアを主成分とする希土類元素酸化物を5~40wt%とアルミナを60~95wt%含む担体にルテニウムを0.1~2wt%担持させた触媒であってセリウムとルテニウムの原子比(Ce/Ru)が10超~200である触媒が用いられている。これら触媒を用いた水蒸気改質反応によれば、低圧かつ低スチーム/カーボン比においても炭素析出が少なく、触媒が長期間高活性に保たれる。

【0018】改質器で水素濃度を高められた改質ガスは

配管14を経て燃料電池1のアノード室1aに導入される。

【0019】図示していないが、改質器13と燃料電池1の間には、CO濃度を低減するCO変成器(シフトコンバーター)を備えることもできる。COは燃料電池内の触媒を被毒させる場合があり、この場合これを避けるためにCO変成器が好ましく用いられる。またCO濃度低減と同時に、水素濃度を高める効果も期待できる。

【0020】アノード室1aから排出されるアノード排ガスは、そのまま大気に放出することも可能であるが、アノード排ガス中には未反応の燃料分が含まれ、またCO等の毒性物質が含まれることもあるので、燃料電池システム内で利用・処理するのが好ましい。

【0021】図1の形態においては、アノード排ガスは配管15を経て、改質器13の燃焼室13bに供給される。ここでアノード排ガス中の水素、CO、残留炭化水素等の可燃成分は配管25から供給される燃焼用酸化剤により燃焼し、その際発生する燃焼熱が、吸熱反応である改質反応に利用される。

【0022】燃焼室13bから排出される燃焼ガスは配管16を経て凝縮・気水分離器17にて水が分離された後、配管18を経て大気へ放出される。配管18には必要に応じてフレアスタック等の処理装置を設けることができる。

【0023】原燃料中に、燃料電池システムの構成要素を害する恐れのある物質が存在する場合は、それを除去する装置を設けることが好ましい。例えば、硫黄分は触媒被毒物質となり得るため、例えば燃料電池あるいは改質器が触媒を備え、硫黄分を含む炭化水素を原燃料とする場合、例えば改質器13の上流(図1では配管12のライン)に脱硫器を設けることが好ましい。一方、酸化剤供給手段は、燃料電池内で電気化学反応する酸素などの酸化剤(通常は空気)を供給するためのものであり、これについても本発明による特段の制限は無く、燃料電池システムに適用できるものであれば本発明に用いることができる。

【0024】図1の形態では、空気ブロア21で昇圧された空気が分岐されて、燃料電池のカソード室1bと改質器の燃焼室13bに供給される。本形態では分岐の前に窒素分離発生装置31が設けられる。カソード室から排出されるカソード排ガスはそのままシステム外に放出されてもよく、例えばリサイクルされたり、あるいは熱交換器で熱を回収されるなど、システム内で適宜利用されても良い。

【0025】燃焼室13bに供給された空気は配管15から供給されるアノード排ガスの燃焼に利用される。

【0026】凝縮・気水分離器で凝縮分離され、回収された回収水は、回収水脱気装置42でバブリングされる。これは、回収水中の炭酸ガスを追い出し、水の酸性度を低下させるために行う。脱気装置を出た水は、水処

理装置44で例えばイオン交換樹脂により不純物を除かれた後、ポンプ45を経て、燃料電池を冷却するための冷却水として燃料電池1に供給される。この水は、例えば水蒸気改質等、他の用途に利用しても良い。

【0027】以上が、図1に示すシステムの通常運転時の概略フローであるが、燃料電池システムの起動停止時には、次のような運転を行う。

【0028】起動に際しては、まず空気ブロー21を作動させ、窒素分離発生装置31により生成した窒素によって系内をパージする。図1では、発生窒素を配管32、34を経て、改質反応室13aに供給し、配管14、アノード室1a、配管15、燃焼室13a、配管16、凝縮・気水分離器17、配管18をパージする。このラインは、可燃物が通ずるあるいはその可能性があるラインである。パージすべきラインは、設計上必要に応じてきめるものであり、例えばこのライン以外にもパージすべきラインがあれば、発生窒素を適宜分岐するなどして供給すればよい。

【0029】パージ後、改質器の燃焼室で燃焼を開始し、改質器を昇温する。このとき、本形態では、配管15からのガスに可燃物質が含まれないので、原燃料貯蔵手段から不図示のバイパスラインにより燃焼室13bに燃料を供給し、配管25から酸化剤（ここでは窒素濃度が低減され酸素濃度が高められた空気）を供給し、燃焼室内のバーナーに着火する。燃焼室における燃焼方法については本発明による制約は無く、バーナータイプや燃焼触媒タイプ、あるいはその併用など、適宜設計すれば良い。

【0030】配管16から排出される燃焼ガスの熱エネルギーを、他の流体を加熱するための熱源として利用することが、熱効率の観点から好ましい。ここでは熱交換器35によって発生窒素を加熱しているが、所望のラインに熱交換器を設けることで、他の流体の加熱を行うことができる。

【0031】燃料電池システムの停止に際しては、まず原燃料の供給を停止し、続いて発生窒素を系内に導入し、可燃物をパージする。図1の形態では、起動時と同じように発生窒素を供給し、パージを行う。停止の際には、系内を暖機する必要がないので、燃焼室13b以降をパージする必要がないと判断できれば、燃料電池アノード排ガスライン（配管15）までパージするだけでもよい。

【0032】通常運転時にも、発生窒素ガスを有効に利用することができる。回収水の脱気は通常空気で行うが、窒素分離膜により通常の空気に比べて炭酸ガス濃度が低い窒素を製造することができ、このような発生窒素によって脱気を行えば、空気使用時に比べ、水中の炭酸ガス濃度を一層低下させることができ、好ましい。図1の形態では、配管36から発生窒素が脱気装置42に供給される。

【0033】また、窒素分離発生装置では、窒素が分離された結果、酸素が富化されたガスが副生する。この酸素富化ガスを燃料電池のカソード室に供給することは、電池の発電効率を向上させることができるという観点から、好ましい。さらに、起動時にこの酸素富化ガスを改質器燃焼室に供給し、燃焼用空気として用いることは、燃焼温度を高めることができ、短時間で改質器の昇温、またシステムの暖機を行うことができ、好ましい。

【0034】ここでは燃焼を改質器燃焼室で行っているが、これ以外でも、燃焼器、あるいは燃焼器や燃焼室を備える機器等、燃焼を行うことができる機器であれば、どの機器で燃焼しても良い。これら機器における燃焼方法についても改質器燃焼室同様、本発明による特段の制限はない。いずれの機器で燃焼を行うにせよ、起動時に酸素富化ガスを用いて比較的高い温度で燃焼を行うことにより所望の部分を加熱し、さらにはその燃焼ガスと熱交換することにより発生窒素ガス等の流体を加熱し所望の部分に流すことでその部分を加熱することは、昇温速度の観点から好ましい。

【0035】窒素分離発生装置の下流の発生窒素ライン（図1では配管32）に、窒素貯蔵用容器を設け、発生窒素を溜めておくこともできる。これはバッファータンクとして使用可能で、特に起動時において窒素分離発生装置から所望の窒素が出るまでの間、ここから窒素を供給することができる。このような観点からは、この窒素貯蔵用容器を設けることは好ましいが、これは窒素ポンペを備えるのと同様、場合によっては昇圧コンプレッサを設けるため一層、小型化という観点からは必ずしも好ましくない。

【0036】運転管理のために、窒素分離発生装置周りに適宜計装制御関連機器を設けることができる。図1においては、その例として酸素計33を示してあり、これにより酸素濃度が所望のレベル以下になっているかどうか監視し、所望の窒素純度が得られるまでは発生窒素をバイパスして放出すること等が可能になる。

【0037】本発明に用いることのできる窒素分離発生装置としては、例えば膜、PSA装置、深冷分離装置等、窒素を分離できる装置であればいかなるものを用いることも可能であるが、窒素分離膜を備える装置が好ましい。その構成、また運転が簡易であるなどの特長を有し、小型化に適するからである。窒素分離膜についても、本発明による特段の限定はなく、材質、形状等適宜決定できる。例えば、ポリイミド系等の樹脂からなる中空糸状の窒素分離膜を束ねてモジュール化した構成の窒素分離発生装置を好ましく用いることができる。市販のものとしては、宇部興産株式会社製の、UBE窒素ガス発生装置を好適な例として挙げるができる。

【0038】窒素分離発生装置で発生させる発生窒素ガスの純度、またその量は、システムの設計あるいは運転時に適宜決定できる。その際の主な留意点としては、こ

のガスに含まれる他の成分、特に酸素によって、系内に爆発混合気が形成されないようにすること、また系内の機器（特に触媒）が害されないようにすることである。

【0039】このような観点から、発生窒素ガス中の残存酸素濃度は低いほど好ましく、好ましくは5容積%以下、より好ましくは1容積%以下、さらに好ましくは0.5容積%以下、最も好ましくは0.1容積%以下とする。このような酸素濃度が得られるように、窒素の純度を設定すればよい。

【0040】窒素分離発生装置に供給する空気の圧力は、システムが大掛かりになるのを避けるという観点から、また窒素分離膜を使用する場合には膜の耐圧の観点からも、ゲージ圧で10気圧（1MPa）以下が好ましい。さらに、特に移動体用の燃料電池システム等には、システムの簡素化や軽量化が強く望まれることが多く、その観点からゲージ圧で3気圧（0.3MPa）以下の圧力が好ましい。この圧力の下限值については、燃料電池システム内を負圧にすることを避けるという観点から、大気圧を超える圧力が好ましい。実際には、窒素分離に必要な差圧を含め、システムの圧力バランスから適宜この圧力が決定される。

【0041】窒素分離発生装置の運転温度については、本発明による特段の制限は無く、主に分離の形式により、適宜決定すればよい。常温で運転できるという観点からも、窒素分離膜を用いることが好ましい。

【0042】窒素分離発生装置の他に、例えば緊急時に備えて必要最小限の窒素ポンプあるいはタンク等の不活性ガス貯蔵手段を設けたりしてもよい。

【0043】本発明において、発生窒素ガスや酸素富化ガスを適宜分岐して様々な用途、機器に用いることは上述したが、場合によっては発生窒素ガスや酸素富化ガスを他の流体、例えば空気と混合することもありうる。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、燃料電池システムに窒素分離発生装置を用いることにより、ポンペ等の不活性ガス貯蔵手段が無くとも、システムの起動停止時等に使用する不活性ガスを供給することができ、貯蔵手段のためのスペースを削減し、燃料電池システムの小型化に際する自由度を大きくし、かつ、ポンペ交換等のための作業やコストを削減することができる。さらに、窒素分離発生装置から発生する窒素のみならず、副生する酸素富化空気を利用することにより、システム起動時の所望部分の昇温をより速やかに行うことができる。

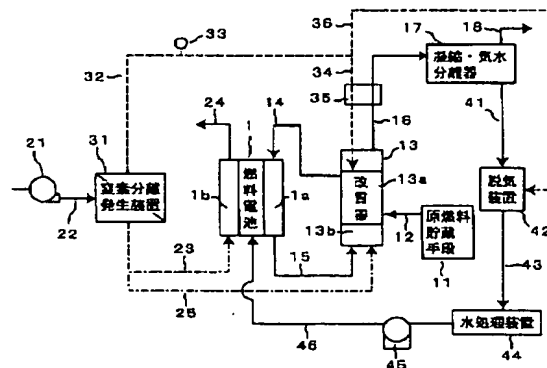
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の燃料電池システムの一形態の概略を示すブロック図である。図中、破線および一点鎖線は、それぞれ発生窒素および酸素富化空気を流すことのできるラインを示す。

【符号の説明】

- | | |
|-----|----------|
| 1 | 燃料電池 |
| 1a | アノード室 |
| 1b | カソード室 |
| 11 | 原燃料貯蔵手段 |
| 13 | 改質器 |
| 13a | 改質反応室 |
| 13b | 燃焼室 |
| 17 | 凝縮・気水分離器 |
| 18 | 配管 |
| 21 | 空気ブロア |
| 31 | 窒素分離発生装置 |
| 33 | 酸素計 |
| 35 | 熱交換器 |
| 42 | 回収水脱気装置 |
| 44 | 水処理装置 |
| 45 | 冷却水ポンプ |

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H026 AA06

5H027 AA04 AA05 AA06 BA01 BA05

BA09 BA13 BA16 BA17 BA19

BC06 BC07 BC19 BC20 CC06

KK01 KK11 KK31 MM01 MM03

MM13